

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE MOLIENDA EN LAS PROPIEDADES DEL POLVO DE ALUMINIO NANOCRISTALINO

J. Solà, J. Llumà, J. Jorba

*Dep. Ciència de Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, EUETIB,
Universitat Politècnica de Catalunya, Comte d'Urgell 187, 08036 Barcelona.
joan.sola-saracibar@upc.edu, jordi.lluma@upc.edu, Jordi.jorba@upc.edu*

RESUMEN

En la última década ha habido un creciente interés y esfuerzo de investigación centrado en el desarrollo de materiales nanocristalinos debido a la notable mejora de sus propiedades químicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y mecánicas. Estos materiales pueden ser producidos mediante varios procedimientos. Aunque algunas de estas técnicas, como la molienda mecánica (BM), producen materiales en polvo que requieren una consolidación posterior para tener una aplicación estructural, permiten obtener los menores tamaños de grano. Por esta razón, se han realizado amplios estudios sobre la dinámica de los procesos de molienda y de su influencia en los cambios microestructurales producidos en esos materiales. No obstante, el principal esfuerzo se han centrado en materiales férricos, y son pocos los trabajos en aluminio puro.

En la presente comunicación se presenta la evolución de la dureza y tamaño de partícula de aluminio nanocristalino obtenido por molienda mecánica y el rendimiento del proceso de producción en función de los parámetros de molienda.

ABSTRACT

In the last decade or so there has been an increasing interest and research effort focused on nanocrystalline materials due to the remarkable improvement of their chemical, electrical, magnetic, optic and mechanical properties. These materials can be produced by several processes. Although some of those techniques as ball milling (BM) produce powdered materials that need to be consolidated in a further process to be useful in structural applications, they are able to obtain the smaller grain size. For this reason, the dynamics of the milling process and its influence on the microstructural changes produced in these materials has been extensive studied. However, the main efforts have focused on ferrous materials, and there are few studies of pure aluminium. This paper presents the evolution

of hardness and particle size of nanocrystalline aluminium powder obtained by mechanical milling and the efficiency of production processes versus milling process parameters.

Palabras clave (Keywords): aluminio, materiales nanocristalinos, propiedades mecánicas, técnicas de producción de polvos.

1. INTRODUCCIÓN

La notable mejora en las propiedades químicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y mecánicas que se obtiene en los materiales nanocristalinos ha propiciado una eclosión en su estudio durante la última década [1,2]. Los procesos que permiten obtener estos materiales son muchos y diversos, pero aquellos que permiten obtener un menor tamaño de grano cristalino suelen producir el material en forma de polvo, el cual precisa de una posterior sinterización para producir componentes aptos para aplicaciones estructurales.

Entre estas técnicas se cuenta la molienda mecánica, que ha sido objeto de numerosos estudios metodológicos sobre la influencia de los parámetros de molienda en la evolución del material molido [3,4,5]. Ello ha permitido obtener tamaños de grano nanocristalino en diversos metales [6] y aleaciones [7].

No obstante, el principal esfuerzo se ha centrado en materiales férricos, y son comparativamente pocos los trabajos de molienda mecánica en aluminio puro [8], aunque no con sus aleaciones [9]. Este hecho no ha impedido detallados estudios de la evolución de la microestructura del aluminio al acumular trabajo en frío mediante otras técnicas de deformación [10], que en grandes líneas son extrapolables al caso de la molienda mecánica.

Tal vez por este motivo, la mayoría de trabajos se centran en la influencia del tiempo de molienda en las propiedades mecánicas del polvo obtenido y deja de lado la influencia de otras variables como la energía de los impactos (consecuencia de la velocidad de giro) o el número de impactos por unidad de tiempo (consecuencia del número de bolas). El presente trabajo está enfocado a describir la influencia de estas variables, no sólo en las propiedades mecánicas del material molturado, sino de aquellas variables que influenciarán en el posterior proceso de sinterización en etapa industrial, es decir, tamaño de partícula del polvo y rendimiento del proceso de molturación.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material utilizado en este estudio es polvo de aluminio puro suministrado por la empresa ECKA Granules® con la especificación ECKA Aluminium AS 51 que ha sido tamizado en el laboratorio. La fracción utilizada corresponde al intervalo 72-100 µm. En la figura 1 se muestra la distribución de tamaño de partícula de la fracción tamizada que ha sido determinada mediante análisis de imagen de la superficie proyectada de las partículas [11]. En las figuras 2a y 2b se muestran imágenes de la morfología de las partículas y de la sección de una de las partículas obtenidas, respectivamente, mediante SEM y microscopía óptica. En la tabla 1 se muestra la composición química del material

original y del polvo molturado en las condiciones extremas ensayadas determinada mediante espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (MS-ICP). La dureza del polvo original es $38,9 \pm 2,7$ HV 0,025 determinada siguiendo la metodología descrita posteriormente.

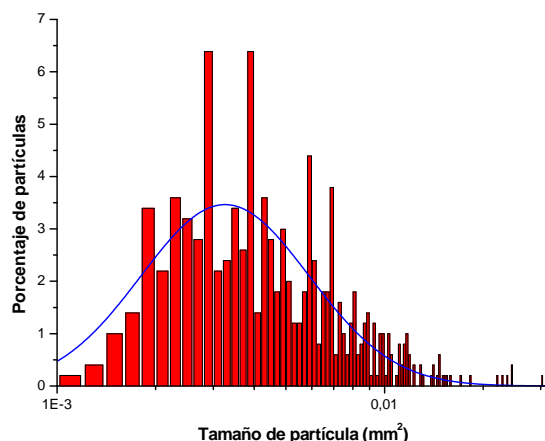


Figura 1. Distribución del tamaño de partícula de la fracción tamizada expresada como área de la superficie proyectada.

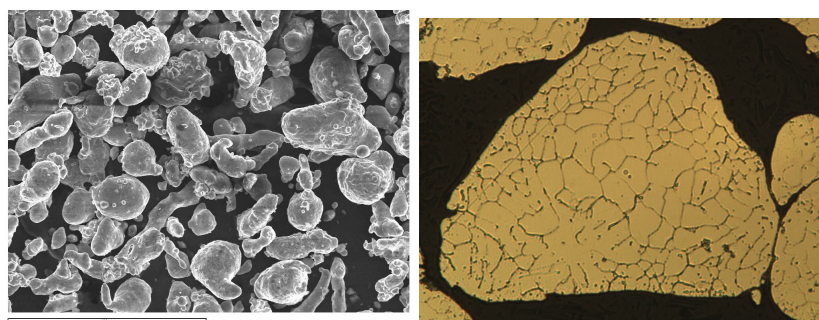


Figura 2. Morfología de las partículas de polvo utilizado y del interior de una partícula.

El polvo de aluminio ha sido molturado en molino planetario de bolas Pulverisette 5 de la firma Fritsch® utilizando contenedores cilíndricos de 250 ml fabricados con acero X 5 Cr Ni 18 10 y bolas de 10 mm de diámetro fabricadas con acero 100 Cr 6. Se han ensayado distintas condiciones de tiempo de molienda, relación masa de bolas-masa de polvo (BPR) y velocidad de giro del molino (rpm) sin agente de control. También se ha

determinado la influencia de Licowax C de Clariant®, cera tipo amida (EBS), como agente de control.

Se determinó el rendimiento de cada condición de molienda como la diferencia entre la masa de polvo inicial y de polvo obtenido después de la molienda, y se expresa como porcentaje de variación respecto a la masa inicial.

El tamaño medio y la distribución de tamaños de las partículas de polvo obtenidas en cada molturación han sido determinados mediante análisis de imagen de la superficie proyectada de cada partícula realizado sobre muestras no inferiores a 400 partículas. En algunos casos se han desestimado algunas partículas que, por su forma aplanada y tamaño, pudieran sesgar la medida. En todos los casos se ha ajustado una distribución log-normal y se han calculado la moda de esa distribución. Las barras de error representadas en las correspondientes gráficas delimitan los intervalos de tamaño de grano que incluyen el 90% de la población de partículas de la muestra.

La dureza del polvo original y del material obtenido en las distintas moliendas se expresa en escala Vickers (HV 0,025) y ha sido determinada en un microdurómetro Buehler 5114. Todas las muestras utilizadas han sido embutidas en caliente (150°C) en resina epoxi de alta resistencia (Epomet de Buehler®) y pulidas siguiendo el procedimiento metalográfico habitual hasta la mitad de su diámetro, aproximadamente. Se ha utilizado el criterio Cauchy para admitir o descartar en el cálculo los valores experimentales de dureza obtenidos. El valor medio de dureza corresponde al promedio entre 15 medidas válidas de dureza y la barra de error representa la dispersión entre los valores de dureza válidos asumiendo un nivel de confianza del 95%.

Tabla 1. Composición química del polvo del material inicial y del polvo molturado en las condiciones extremas ensayadas.

Condiciones de molienda	Cd	Cu	Mn	Zn	Fe	Mo	Ni	Cr	Al
Material original	<20	<20		118	1600	<300	<200	<20	Resto
50 h/20 BPR/160 rpm	<20	75	68	135	1900	<200	<200	<45	Resto
20 h/30 BPR/160 rpm	<20	60	50	130	1950	<200	<200	<45	Resto
20 h/20 BPR/220 rpm	<20	85	60	150	2200	<200	<200	<45	Resto

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis químico de las muestras sometidas a las condiciones extremas de molienda ensayadas (Tabla 1) presentan incrementos en la cantidad de Fe que pasa desde un valor 1600 ppm en el material inicial, a 1900 ppm después de 50 horas de molturación (15,8% de aumento), a 1950 ppm después de molturación con 30 BPR (21,9% de aumento) y a 2200 ppm a 220 rpm (37,5% de aumento). La concentración de Cr, Ni y de los otros elementos minoritarios está por debajo del límite de análisis. Este aumento del nivel de Fe

muy probablemente proviene del desgaste del recipiente y/o de las bolas. Aunque el aumento de Fe expresado en porcentaje es importante, el valor absoluto máximo obtenido es 0,22% y no ha sido detectado mediante EDAX durante la observación de muestras de estas partículas por SEM, lo que indica que se halla disperso. No obstante, este porcentaje es superior al máximo admisible en situación de equilibrio y puede formar compuestos Al-Fe durante el proceso de consolidación [8].

3.1 Efecto de las variables de proceso sobre la dureza.

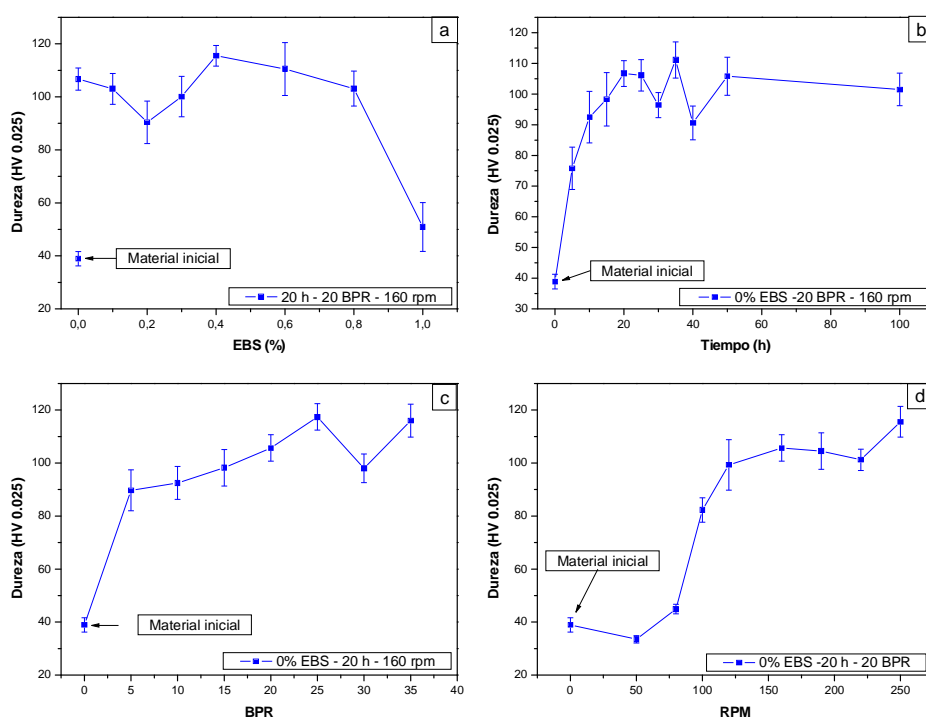


Figura 3 Variación de la dureza en función del porcentaje de EBS (a), del tiempo (b), de BPR (c) y de rpm (d).

Figura 3 se han agrupado las gráficas de la evolución de la dureza en función del porcentaje de agente de control de proceso (EBS), del tiempo de molienda, de la relación masa de bolas-masa de polvo (BPR) y de la velocidad de giro del molino (rpm). En todos los casos existe un aumento de la dureza con el aumento de la magnitud en estudio. En la Figura 3a se muestra la evolución de la dureza del material molido durante 20 h con una relación 20:1 BPR y a 160 rpm en función del porcentaje de cera EBS. Se aprecia un gran aumento del valor de la dureza respecto del polvo original no molido para porcentajes de EBS hasta 0,8 y una disminución abrupta desde este valor para el

porcentaje 1% EBS. Por otra parte, es interesante comentar el aumento constante de la dureza con el tiempo de molienda hasta alcanzar un máximo local alrededor de 20 h de molienda (Figura 3b), seguido de una zona de sucesivos ablandamientos (30 y 40 h) y endurecimientos (35 y 50 h).

Este mismo comportamiento se aprecia en la evolución de la dureza con BPR (Figura 3c) donde se produce un aumento de la dureza con el aumento de la relación BPR hasta alcanzar un máximo local en 25 BPR, seguido de un mínimo para 30 BPR y un posterior aumento de dureza a 35 BPR. La misma secuencia, aunque más suave, se produce en la variación de la dureza con la velocidad del molino (Figura 3d) pero en este caso las barras de error del valor mínimo se solapan con uno de los valores adyacentes.

En este último caso, no se produce endurecimiento del material hasta superar un valor mínimo en la velocidad de giro, pero, cuando se alcanza este valor, el incremento de dureza se produce de forma abrupta hasta alcanzar una zona de saturación. La comparación de estos comportamientos induce a pensar que el efecto del tiempo de molienda es mayor que el de la relación BPR y mayor que el de EBS en el rango ensayado.

En todos los casos se observa un umbral de activación para iniciar el endurecimiento. Por otra parte, los valores máximos locales de dureza se alcanzan para unas condiciones de 0,0 y 0,4% EBS, 20 y 35 horas de molienda, 25 y 35 BPR, y 160 y 250 rpm, manteniendo constantes en cada caso las otras variables de proceso.

3.2 Efecto de las variables de proceso sobre el tamaño de partícula.

En la Figura 4 se muestra la variación del tamaño de partícula en función de las variables de proceso estudiadas. En todos los casos existe un aumento del tamaño de partícula con el aumento de la magnitud en estudio. En el caso del efecto del porcentaje de cera se aprecia un fuerte aumento del tamaño de partícula durante el proceso de molturación con el porcentaje de EBS hasta 0,4% y una disminución posterior hasta valores del tamaño de partícula parecidos a los originales para porcentajes de 0,8 y 1,0% de EBS, con una gran dispersión del tamaño en el último porcentaje.

Ni el tiempo de molienda ni la relación BPR producen variaciones sustanciales en el tamaño de partícula que se mantiene alto y casi constante a las condiciones estudiadas. La velocidad de giro del molino aumenta la dispersión del tamaño a baja velocidad (hasta 80 rpm) y produce un aumento brusco del tamaño con disminución de la dispersión a partir de 100 rpm.

La observación mediante SEM de las partículas formadas indica que éstas se han formado por apelmazamiento de partículas más pequeñas, generalmente aplanadas, que se han doblado sobre sí mismas formando esferas en muchos casos huecas que después han crecido por apelmazamiento y/o soldadura mecánica de otras partículas sobre la superficie exterior [11].

Por esta razón, el tamaño de partícula crece de forma abrupta cuando se dan las condiciones de proceso necesarias y es necesario un mínimo para que el apelmazamiento se inicie, pero una vez iniciado las condiciones de molienda no afectan substancialmente al tamaño final.

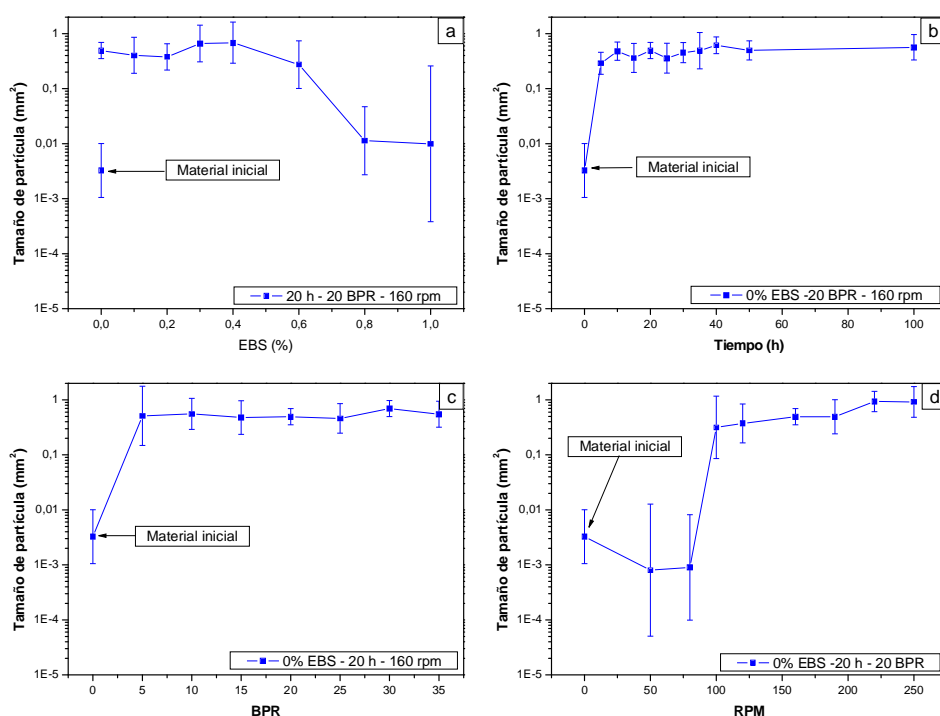


Figura 4. Variación del tamaño de partícula en función del porcentaje de EBS (a), tiempo (b), de BPR (c) y de rpm (d).

3.3 Efecto de las variables de proceso sobre el rendimiento del proceso de molidura.

En la Figura 5 se han agrupado las gráficas que muestran el efecto de las distintas variables de proceso estudiadas sobre el rendimiento del proceso de molidura. En el caso del efecto del porcentaje de cera se aprecia un comportamiento errático con fuertes variaciones del rendimiento que es muy alto para 0,0%, 0,3%, 0,8% y 1,0% de EBS, y del orden del 55% de rendimiento para 0,1% y 0,4%. En estos casos se ha producido una fuerte adherencia en las paredes del recipiente.

Es interesante comentar el bajo rendimiento detectado a bajos tiempos de molturación, que aumenta rápidamente cuando aumenta el tiempo de proceso alcanzando rendimientos muy altos cuando el tiempo de proceso es igual o superior a 20 horas y que decrece levemente a tiempo muy largos (100 h). La relación BPR afecta levemente al rendimiento cuando se mantiene entre valores 5:1 y 20:1, donde alcanza el máximo, a partir del cual decrece hasta rendimientos del 60% para relaciones 35:1 consecuencia de una marcada adherencia del material en las bolas. En cuanto a la influencia de la velocidad de giro, resaltar que el rendimiento es generalmente alto, que disminuye para velocidades alrededor de 120 rpm, pero que se ha detectado un rendimiento comparativamente bajo (20%) a 220 rpm con una masiva adherencia del material sobre las paredes del recipiente.

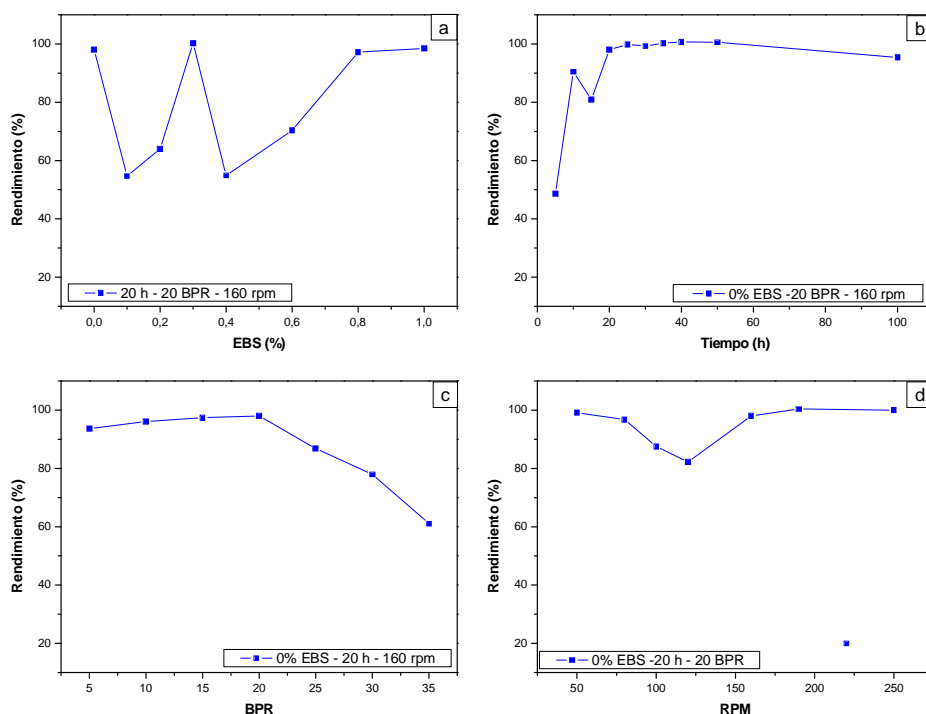


Figura 5 Variación del rendimiento del proceso de molturación en función del porcentaje de EBS (a), tiempo (b), de BPR (c) y de rpm (d).

4. CONCLUSIONES

El efecto que las variables de proceso (tiempo, BPR y rpm) tienen sobre la dureza y el tamaño de partícula presenta una evolución similar, aunque son más notables con la

variación del tiempo de molienda y menos con la velocidad de giro del molino (rpm), en los rangos de variación estudiados. El efecto del porcentaje del agente de control (EBS) sobre estas propiedades tiende a ser contrario al de las otras variables.

El efecto de los parámetros de proceso sobre el rendimiento parece ser completamente distinto, lo que sugiere la posibilidad de optimizar el rendimiento del proceso manteniendo constantes las características del polvo obtenido.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el soporte económico recibido de CICyT a través del proyecto MAT 2008-06793-C02-01.

6. REFERENCIAS

- [1] Koch, Carl C. (2002). Nanostructured Materials - Processing, Properties and Potential Applications. William Andrew Publishing/Noyes.
- [2] C. Suryanarayana. Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.
- [3] H. Huang et al. Mat. Sci. Eng. A-Struct. 241 (1997) 38-47.
- [4] YS Kwon, K. b. Gerasimov, SK Yoon, J. Alloy Compd. 346 (2002) 276-281.
- [5] J. Alkebro et al. J. Solid State Chem. 164 (2002) 88-97.
- [6] F. Delogu, G. Cocco. Mat. Sci. Eng. A-Struct. 422 (2006) 198-204.
- [7] R. Rodriguez-Baracaldo et al. Mat. Sci. Eng. A-Struct. 493 (2008) 215-220
- [8] J. Cintas et al. Rev. Metal. Madrid 43 (2007) 196-208.
- [9] F.G. Cuevas et al. Rev. Metal. Madrid Sp. Iss. SI (2005) 83-88.
- [10] B. Bay et al. Acta metall. Mater. 40 (1992) 205-219.
- [11] J. Sola-Saracibar. "Caracterització i consolidació de compactes d'alumini comercialment pur processat per deformació severa" Proyecto Final de Master, Dep. Ciència de Mat. i Eng. Met. ,2008. [<http://hdl.handle.net/2099.1/5028>]